

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265969

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C10M169/02  
C10M101/02  
C10M105/36  
C10M105/38  
C10M107/02  
C10M115/10  
// C10N 30:06  
C10N 30:08  
C10N 30:12  
C10N 40:02  
C10N 50:10

(21)Application number : 2001-063523

(71)Applicant : NIPPON KOYU:KK

(22)Date of filing : 07.03.2001

(72)Inventor : TAKEMURA KUNIO  
KIMURA YASUHIRO

## (54) GREASE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a grease composition which can be used particularly in a wide temperature region from a temperature as low as  $-40^{\circ}$  C to a high temperature and which is excellent in rustproofness, heat resistance and load bearing properties.

SOLUTION: The grease composition is obtained by blending a lube base oil comprising a synthetic oil or a mineral oil and excellent in low-temperature characteristics, rustproofness, heat resistance and load bearing properties with 5-50 wt.% of a calcium sulfonate complex compound serving as a thickening agent, containing no mineral oil and excellent in low-temperature characteristics so that the characteristics of the calcium sulfonate complex compound are utilized to improve the low-temperature characteristics in particular.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The grease constituent with which a general formula consists of 5 - 50 % of the weight of thickening agents expressed with the following chemical formula, and 50 - 95 % of the weight of lubricating oils.

2 calcium- $n\text{CaCO}_3$ , however R: (R-SO<sub>3</sub>) The hydrocarbon group of carbon numbers 6-28, the integer of n:6-50.

[Claim 2] Said lubricating oil is a grease constituent according to claim 1 which consists of their being synthetic oil or mineral oil.

[Claim 3] Said lubricating oil is a grease constituent according to claim 1 which consists of it being the low-temperature-performance lubricating oil which is not solidified in a low-temperature ambient atmosphere at least.

[Claim 4] Said lubricating oil is a grease constituent according to claim 1 which consists of it being the synthetic lubricating oil which consists of the Pori alpha olefin.

[Claim 5] Said lubricating oil is a grease constituent according to claim 1 which consists of it being the synthetic lubricating oil which consists of diester.

[Claim 6] Said lubricating oil is a grease constituent according to claim 1 which consists of it being the synthetic lubricating oil which consists of a polyol ester.

[Claim 7] Said thickening agent is a grease constituent according to claim 1 which consists of it being a calcium sulfonate complex compound.

[Claim 8] Said calcium sulfonate complex compound is a grease constituent given in seven to the claim which consists of having processed what processed the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium which is neutrality, and gave the high total basicity, and having been manufactured.

[Claim 9] Said calcium sulfonate complex compound is a grease constituent according to claim 7 which consists of having processed what was generated by introducing carbon dioxide gas to the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium compounded in the solvent, and having been manufactured.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the grease constituent which constitutes the lubricant used for the sliding sections, such as the slide member as which properties, such as a low temperature performance, thermal resistance, rust-proofing nature, and load carrying capacity, are required, for example, the control cable of an automobile, and window regulator equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a thickening agent, using silicon oil, a synthetic hydrocarbon oil, mineral oil, etc. as metal soap, such as lithium soap and lithium complex soap, and base oil, many things which blended the antioxidant, the rust-proofer, etc. if needed are used, and are in the lubricating grease used for the sliding sections, such as autoparts, for example, a control cable, and a window regulator.

[0003] For example, what was indicated by JP,2000-87071,A is known as a grease constituent which is excellent in braking-proof nature etc. As for this grease constituent, two to urea system thickening-agent 30 mass %, 0.1 to sulfur system extreme-pressure-agent 20 mass %, and the total basicity contain the persalt machine nature magnesium sulfonate 0.05 of 100 - 500 mgKOH/g - 10 mass % on the basis of the constituent whole quantity in lubricating oil base oil.

[0004] Moreover, although straight mineral oil is made into base oil, I hear that conventional calcium sulfonate complex grease is excellent in rust-proofing nature, load carrying capacity, and thermal resistance, and it is marketed as lubricating grease. Moreover, the grease which made conventional silicon oil base oil can be used from low temperature to an elevated temperature, and the temperature characteristic is good. Moreover, I hear that the grease which made the conventional synthetic hydrocarbon oil base oil tends to give the rust-proofing force, and has practically sufficient load carrying capacity, and it is used.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the grease which made silicon oil base oil has the problem of being hard to use for a control cable which is used by the Takani pile, unless a solid lubricant etc. is compensated, since load carrying capacity is remarkably inferior in that it is difficult to give rust-proofing nature since a liquefied petroleum system rust-proofing additive hardly dissolves in silicon oil, and silicon oil itself compared with straight mineral oil or a synthetic hydrocarbon oil.

[0006] Moreover, if a rust-proofing \*\*\*\*\* agent is prescribed in order that the grease which made the conventional synthetic hydrocarbon oil base oil may give the rust-proofing force, it has the problem of being inferior to the stability at the time of being exposed to an elevated temperature over long duration.

[0007] Since the calcium sulfonate complex grease marketed has the property in which the paraffin in straight mineral oil etc. solidifies at low temperature since straight mineral oil is used as base oil, it solidifies in the state of low temperature, for example, low temperature, such as -40 degrees C, and it has the problem that it does not function as lubricant.

[0008] Then, the problem that the lithium soap grease which solved the problem which is inferior in rust-proofing ability and load carrying capacity with the lithium soap grease which made silicon oil base oil about the constituent as grease used for an automobile etc., and made the synthetic hydrocarbon oil base oil is inferior to the thermal resistance over a long period of time it solves, and with further conventional calcium sulfonate complex grease, since mineral oil itself is contained during the presentation of a thickening agent, the technical problem that the problem that low-temperature-performance ability is inferior must be solved occurs.

[0009] While the purpose of this invention is solving the above-mentioned problem and harnessing the property which calcium sulfonate complex grease has By eliminating the mineral oil in the calcium sulfonate complex as a thickening agent for example, the synthetic oil which did not solidify even -40-degree C low temperature, could use it from the low temperature to the elevated temperature in the extensive temperature requirement, and was moreover excellent in a low temperature performance, thermal resistance, rust-proofing nature, and load carrying capacity or mineral oil -- preferably It is offering the grease constituent which made the synthetic lubricating oil base oil, blended the calcium sulfonate complex compound as a thickening agent excellent in the low temperature performance, and raised the low-temperature property at least.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is a grease constituent with which a general formula consists of 5 - 50 % of the weight of thickening agents expressed with the following chemical formula, and 50 - 95 % of the weight

of lubricating oils.

2 calcium- $n\text{CaCO}_3$ , however R: (R-SO<sub>3</sub>) The hydrocarbon group of carbon numbers 6-28, the integer of  $n:6-50$ .

[0011] Said lubricating oil is synthetic oil or mineral oil, and its synthetic oil is especially desirable.

[0012] Said lubricating oil is low temperature, for example, the low-temperature-performance lubricating oil which is not solidified in -40 degrees C, at least.

[0013] Said lubricating oil is the synthetic lubricating oil which consists of the Pori alpha olefin, the synthetic lubricating oil which consists of diester, or a synthetic lubricating oil which consists of a polyol ester.

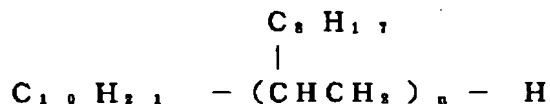
[0014] Said thickening agent is a calcium sulfonate complex compound. Moreover, said calcium sulfonate complex compound processes what processed the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium which is neutrality, and gave the high total basicity, and changes. Furthermore, said calcium sulfonate complex compound processes what was generated by introducing carbon dioxide gas to the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium compounded in the solvent.

[0015] Since this grease constituent is constituted as mentioned above, it is excellent in rust-proofing nature, load carrying capacity, thermal resistance, and a low temperature performance. That is, this grease constituent is a constituent which made the thickening agent the calcium sulfonate complex compound excellent in thermal resistance, load carrying capacity, and rust-proofing nature, the mineral oil in that thickening agent was eliminated, and the low temperature performance was raised, made the synthetic lubricating oil base oil at it, and solved the conventional trouble.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The lubricating oil which uses the grease constituent by this invention as base oil is used as a lubricating oil or base oil of grease from the former, and the Pori alpha olefin of a synthetic lubricating oil, diester, and a polyol ester can be especially used for it. However, since diester and a polyol ester may influence synthetic rubber and synthetic resin and a use part may be restricted, as for the use to such a part, avoiding is desirable. As a synthetic hydrocarbon oil, a BORI alpha olefin is typical, and the low polymerization of the alpha olefin can be carried out, and the Pori alpha olefin used for the grease constituent by this invention is the structure which added hydrogen to that end double bond, and can illustrate the thing of the following formulas.

[Formula 1]

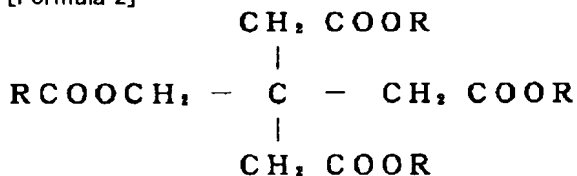


但し、 $n = 1 \sim 6$

[0017] Moreover, the diester used for the grease constituent by this invention is a compound which one mol of dibasic acids and two mols of alcohol are made to react, and is obtained, and can illustrate G 2-ethylhexylazelate (reactant of an azelaic acid and 2-ethylhexanol).

[0018] The polyol ester used for this invention is obtained by 3 thru/or tetravalent alcohol, and the reaction of a fatty acid with the compound which has 3-4 ester bonds in intramolecular. The following can be illustrated as a structure expression.

[Formula 2]



但し、R : 炭素数 3 ~ 25 の飽和炭化水素

[0019] It is 10mm<sup>2</sup> / s-300mm<sup>2</sup> / s at 40 degrees C, and, moreover, -42.5-degree-C or less thing has the pour point especially desirable although the kinematic viscosity range of the synthetic lubricating oil used for this grease constituent is 6mm<sup>2</sup> / s-2000mm<sup>2</sup> / s at 40 degrees C.

[0020] In this grease constituent, the calcium sulfonate used as a thickening-agent raw material processes the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium which is neutrality, gives the high total basicity (measuring method: JIS K2501) called 400 mgKOH/g, and is also called high basicity calcium sulfonate. This is generated by introducing carbon dioxide gas to the alkyl or alkylbenzene-sulfonic-acid calcium compounded in the solvent, and is expressed with the following general formula.

2 calcium- $n\text{CaCO}_3$ , however R: (R-SO<sub>3</sub>) The hydrocarbon group of carbon numbers 6-28, the integer of  $n:6-50$ .

[0021] R group is the thing of carbon numbers 6-28 among the alkylbenzene of the shape of straight chain-like saturated hydrocarbon, the saturated hydrocarbon which has branching, and a straight chain, and the alkylbenzene which has branching. In the grease constituent by this invention, straight chain-like alkylbenzene of R group is

desirable. It is presumed that a calcium carbonate exists in the aggregate (micell) which an alkylbenzene-sulfonic-acid calcium molecule forms. As the content, 15 - 60% of the weight of the thing is usually marketed, and although the high basicity calcium sulfonate in the condition of having distributed to the solvent is the \*\*\*\*\* matter, it does not have the shape of a semisolid like grease. In order to use high basicity calcium sulfonate as a raw material and to obtain semisolid-like grease, the following processing processes are required.

[0022] Next, the processing process which makes high basicity calcium sulfonate the shape of a semisolid is explained. First, the high basicity calcium sulfonate which base oil and base oil were made to distribute is mixed, heating stirring of the mixture is performed, and water is added at 60 degrees C. Subsequently, if mixture becomes 85 degrees C, water, fatty alcohol, and a fatty acid will be evaporated, adding the fatty alcohol of carbon numbers 1-4, and the fatty acid of carbon numbers 2-4 to mixture, and carrying out heating stirring. Change arises in the crystalline form of the calcium carbonate in high basicity calcium sulfonate at this process, and the whole changes in the shape of a \*\*\*\*\* semisolid. This process takes about 1 hour.

[0023] Subsequently, water and a calcium hydroxide are added to semisolid-like mixture, heating is continued, and a volatile component is removed completely. Then, a higher fatty acid is added to a key objective, and it makes it react to it to use as metal soap the calcium hydroxide or calcium oxide generated with change of the crystalline form of a calcium carbonate, and the calcium hydroxide added later. Absorption of a fatty acid decreases with an infrared absorption spectrum, and this reaction can be checked when absorption of metal soap increases. This process also takes about 1 hour. Also after this, heating of semisolid-like mixture is continued and a temperature up is carried out to 165 degrees C. After mixture reaches to 165 degrees C, it cools to a room temperature and a grease constituent is obtained by processing with the common distributed-processing equipment of grease, such as a homogenizer and 3 rolls.

[0024] Hereafter, the concrete example about the grease constituent by this invention and the concrete example of a comparison for comparing with the grease constituent of this example are explained. The base oil component used in each example and each example of a comparison is as follows.

The kinematic viscosity of 26mm in 40 degrees C Pori alpha olefin : 2 /s, And -60 degrees-C mineral oil of pour points : Paraffin series mineral oil and the kinematic viscosity of 68mm in 40 degrees C 2 BENTA erythritol tetra-ester and the kinematic viscosity of 31mm in 40 degrees C /s and the -15 degrees-C diester:kinematic viscosity of 12mm of pour points 2 /s and -65 degrees-C [ of pour points ] polyol ester in G 2-ethylhexylazelate and 40 degrees C : 2 /s, -50 degrees-C methylphenyl silicon:kinematic viscosity of 62mm of pour points 2 in 40 degrees C / s, and -65 degrees C [0025] of pour points Moreover, the evaluation test method in an example and the example of a comparison is as follows.

(1) It is a test method JIS whenever [ butterfly ], K2220 (2) dropping-point test method JIS by 5.3 K2220 It is based on 5.4. The heat-resistant temperature of the one where the dropping point is higher is high at the trial used as a heat-resistant standard.

(3) Low-temperature torque test method JIS K2220 It is based on 5.14. It is the trial which measures the torque in the low temperature of the bearing which enclosed the sample, and it is shown that it is easy to use the one where a numeric value is lower at low temperature. A starting torque is 60 or less N-cm, and its running torque is [ the direction of 30 or less N-cm ] desirable.

(4) Apply a sample by the thickness of 3mm on a steel plate standing trial 50mmx30mmx2mm steel plate, and carry out question gentle placement into the 120-degree C thermostat at 300:00. Worked penetration is measured with a test method 1 / whenever [ JISK2220 and 4 butterfly / of reference 1 ] about the sample on the taken-out steel plate after a trial. The difference of whenever [ initial butterfly ] is calculated and it expresses by %. It is desirable that it is less than 20% of \*\* as rate of change.

(5) Grind the cold rolled steel plate (JIS G31411 sort) of salt spray test approach 1mmx60mmx80mm magnitude with the abrasive paper of #240, and apply 0.30g of samples to homogeneity on a front face after washing. Into the container made of resin, the include angle of 30 degrees is given and a steel plate is put. The interior of a container is kept at 35 degrees C, and it is 5wt% salt water 100cm 2 It adjusts so that the amount of 3ml/h per flat surface may be sprayed, and a trial is performed for 72 hours. After test termination, a steel plate is taken out, it washes by the petroleum solvent, and generating of rust is observed. In this trial, a thing without rust generating is desirable.

(6) Four high-speed ball trials (ASTM D2596 conformity)

a trial container -- a sample -- putting -- three trials with a diameter of 10mm -- a shot is fixed. A load is applied and one fixed ball attached in the revolving shaft is rotated by per minute 1770 rotation. It carries out by changing a load until welding produces the trial for [ 1 ] 0 second. As a welding load, this trial is enough practically, if it is 980Ns or more.

[0026] - Teach the high basicity calcium sulfonate (alkylbenzene-sulfonic-acid calcium) 450 weight section and the Pori alpha olefin 350 weight section which contain example 1-BORI alpha olefin 50% of the weight to a reaction vessel. The raw material in a reaction vessel, i.e., the temperature up of contents, is started, and the water 10 weight section is added at 60 degrees C. The acetic-acid 3 weight section and the methyl-cellosolve 12 weight section are added at 85 degrees C. The temperature of contents is maintained at 91 degrees C for 1 hour. The calcium-hydroxide 5 weight section and the water 10 weight section are added. After heating contents and evaporating water, the temperature up of the contents in a reaction vessel is carried out. The stearin acid 26 weight section is added at 130 degrees C. Heating of the contents in \*\*\*\* is continued and a temperature up is carried out to 165 degrees C. As an anti-oxidant, the 2 and 6-Jeter challis butyl-4-methyl phenol 2 weight section is added to contents, and it mixes. Subsequently, contents were cooled radiationally to the room temperature, it processed by 3

roll mills, and the grease of Example 1 was obtained.

[0027] - The grease of an example 2 was obtained by changing into diester the Pori alpha olefin of the raw material used in the example 2-example 1, and manufacturing it by the same approach as an example 1.

[0028] - The grease of an example 3 was obtained by changing into a polyol ester the Pori alpha olefin of the raw material used in the example 3 example 1, and manufacturing it by the same approach as an example 1.

[0029] - The example 1 of example of comparison 1 comparison makes a thickening agent the calcium sulfonate complex grease of marketing which made straight mineral oil base oil, and mineral oil is contained in this thickening agent.

[0030] - The example 2 of an example of comparison 2-comparison is lithium soap grease of marketing which made Pori alpha olefin base oil and blended the rusr-proofers.

[0031] - The example 3 of an example of comparison 3-comparison is lithium \*\*\*\*\* grease of marketing which made silicone oil base oil.

[0032] - The example 4 of an example of comparison 4-comparison is lithium soap grease of marketing which made the diester oil base oil and blended the rusr-proofers.

[0033] - The example 5 of example of comparison 5 comparison is lithium soap grease of marketing which made the polyol-ester oil base oil and blended the rusr-proofers.

[0034]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成 (単位: 重量%)			
ポリ $\alpha$ オレフィン	69.1	69.1	
ジエステル			69.1
ポリオールエステル			
増ちょう剤	30.7	30.7	30.7
フェノール系酸化防止剤	0.2	0.2	0.2
混和ちょう度 (25℃)	317	336	310
滴点                   ℃	>280	>280	>280
低温トルク試験 (-40℃)			
起動トルク   N・cm	48	35	55
回転トルク   N・cm	15	12	26
銅板静置試験 (120℃×300時間)			
混和ちょう度変化率%	+15.6	+10.2	+7.8
塩水噴霧試験 (35℃×72hr)	錆なし	錆なし	錆なし
高速4球試験 (1770rpm×10秒)	>4900	>4900	>4900
融着荷重N			

[0035]

[Table 2]

	比較例 1 鈦油系 カルシウム スルフォネ ートコンプ レックス グリース	比較例 2 ポリ $\alpha$ オレ フィン系 グリース 防錆剤入り	比較例 3 シリコーン 系グリース
組成：（○印は含有。 －印は含有せず。）			
ポリ $\alpha$ オレフィン	－	○	－
鈦油	○	－	－
メチルフェニルシリコーン	－	－	○
カルシウムスルフォネート コンプレックス	○	－	－
リチウム石けん	－	○	○
酸化防止剤	○	○	－
防錆剤	－	○	－
極圧剤、固体潤滑剤	－	－	－
混和ちょう度（25℃）	325	306	341
滴点（℃）	>280	187	204
低温トルク試験（－40℃）			
起動トルク N・cm	190以上	41	27
回転トルク N・cm	測定中止	20	12
鋼板静置試験 （120℃×300時間）			
混和ちょう度変化率%	－36.7	+49.8	+25.7
塩水噴霧試験 （35℃×72hr）	錆なし	錆なし	全面発錆
高速4球試験 （1770rpm×10秒）			
融着荷重 N	>4900	980	784

[0036]

[Table 3]

	比較例 4 ジエステル 系グリース	比較例 5 ポリオール エステル系 グリース
組成：（○印は含有。 －印は含有せず。）		
ジエステル	○	－
ポリオールエステル	－	○
リチウム石けん	○	－
酸化防止剤	○	○
防錆剤	○	○
極圧剤，固体潤滑剤	－	－
混和ちょう度（25℃）	286	269
滴点（℃）	197	202
低温トルク試験（－40℃）		
起動トルク N・cm	27	63
回転トルク N・cm	12	24
鋼板静置試験 （120℃×300時間） 混和ちょう度 変化率%	－29.2	+11.3
塩水噴霧試験 （35℃×72hr）	錆なし	錆なし
高速4球試験 （1770rpm×10秒） 融着荷重N	1235	1235

[0037]

[Effect of the Invention] the thermal resistance that the grease constituent by this invention is constituted as mentioned above, and the dropping point is high — having — low temperature — for example — Even when it can be used in a 40-degree C ambient atmosphere, a low temperature performance is raised and it is exposed to an elevated temperature over long duration, even if change of worked penetration has the stability of being few and does not add a rust-proofer It has the engine performance of excelling in the rust-proofing force and excelling in the printing-proof nature in the Takani pile.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-265969  
(P2002-265969A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 0 M 169/02		C 1 0 M 169/02	4 H 1 0 4
101/02		101/02	
105/36		105/36	
105/38		105/38	
107/02		107/02	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-63523 (P2001-63523)

(22) 出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)

(71) 出願人 390022275

株式会社日本砥油

東京都中央区日本橋2丁目16番5号 高山ビル

(72) 発明者 竹村 邦夫

東京都大田区西六郷3丁目22番5号 株式会社日本砥油内

(72) 発明者 木村 康弘

東京都大田区西六郷3丁目22番5号 株式会社日本砥油内

(74) 代理人 100092347

弁理士 尾仲 一宗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

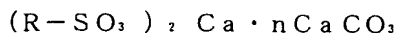
(57) 【要約】

【課題】 このグリース組成物は、特に、 $-40^{\circ}\text{C}$ の低温から高温までの広範囲の温度領域で使用でき、防錆性、耐熱性及び耐荷重性に優れている。

【解決手段】 このグリース組成物は、低温性、防錆性、耐熱性及び耐荷重性に優れた合成又は鉱油の潤滑油基油に、増ちょう剤として鉱油を含まない低温性に優れたカルシウムスルフォネートコンプレックス化合物を5～50重量%配合し、特に、カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物の特性を活かし、低温性を向上させたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式が下記化学式で表される増ちょう剤 5～50 重量%と潤滑油 50～95 重量%とから成るグリース組成物。



但し、R：炭素数 6～28 の炭化水素基、n：6～50 の整数。

【請求項 2】 前記潤滑油は、合成油又は鉱油であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 3】 前記潤滑油は、少なくとも低温雰囲気において固化しない低温性潤滑油であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 4】 前記潤滑油は、ポリ α オレフィンから成る合成潤滑油であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 5】 前記潤滑油は、ジエステルから成る合成潤滑油であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 6】 前記潤滑油は、ポリオールエステルから成る合成潤滑油であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 7】 前記増ちょう剤は、カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物であることから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 8】 前記カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物は、中性であるアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムを処理して高い全塩基価を付与したものを加工して製造されたことから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

【請求項 9】 前記カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物は、溶媒中で合成したアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムに対して炭酸ガスを導入することによって生成されたものを加工して製造されたことから成る請求項 1 に記載のグリース組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、低温性、耐熱性、防錆性、耐荷重性等の特性が要求される摺動部材、例えば、自動車のコントロールケーブル、ウインドレギュレータ装置等の摺動部に使用される潤滑剤を構成するグリース組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、自動車部品、例えば、コントロールケーブル、ウインドレギュレータ等の摺動部に使用される潤滑グリースは、増ちょう剤としてはリチウム石けん、リチウムコンプレックス石けん等の金属石けん、基油としてはシリコン油、合成炭化水素油、鉱油等を用い、必要に応じて酸化防止剤、防錆剤等を配合したものが多く用いられている。

【0003】例えば、耐ブレーキング性等に優れるグ

ース組成物として、特開 2000-87071 号公報に開示されたものが知られている。該グリース組成物は、潤滑油基油に組成物全量を基準として、ウレア系増ちょう剤 2～30 質量%、硫黄系極圧剤 0.1～20 質量%、及び全塩基価が 100～500 mg KOH/g の過塩基性マグネシウムスルフォネート 0.05～10 質量%を含有するものである。

【0004】また、従来のカルシウムスルフォネートコンプレックスグリースは、鉱物油を基油としているが、防錆性、耐荷重性、耐熱性に優れるということで潤滑グリースとして市販されている。また、従来のシリコン油を基油にしたグリースは、低温から高温まで使用でき、温度特性は良好である。また、従来の合成炭化水素油を基油にしたグリースは、防錆力を付与し易く、実用上十分な耐荷重性を有しているということで使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリコン油を基油にしたグリースは、液状の石油系防錆添加剤がシリコン油にほとんど溶解しないため、防錆性を付与するのが難しいこと、及びシリコン油自体が鉱物油や合成炭化水素油に比べて著しく耐荷重性が劣るため、固体潤滑剤等を補わない限り、高荷重で使用されるようなコントロールケーブル等には使い難いという問題を有している。

【0006】また、従来の合成炭化水素油を基油にしたグリースは、防錆力を付与するため、防錆添力加剤を処方すると、長時間にわたって高温に晒された場合の安定性に劣るという問題を有している。

【0007】市販されているカルシウムスルフォネートコンプレックスグリースは、基油として鉱物油を使用しているため、鉱物油中のパラフィン等が低温で固化するという性質を有するため、低温、例えば、-40℃というような低温状態では固化してしまい、潤滑剤として機能しないという問題がある。

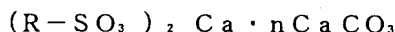
【0008】そこで、自動車等に使用するグリースとして、その組成物について、シリコン油を基油としたリチウム石けんグリースでは防錆能と耐荷重性が劣る問題を解決し、合成炭化水素油を基油としたリチウム石けんグリースが長期にわたる耐熱性に劣るという問題を解決し、更には従来のカルシウムスルフォネートコンプレックスグリースでは増ちょう剤の組成中に鉱油が含まれているため、低温性能が劣るという問題を解決しなければならないという課題がある。

【0009】この発明の目的は、上記の問題を解決することであり、カルシウムスルフォネートコンプレックスグリースが有する特性を活かすと共に、増ちょう剤としてのカルシウムスルフォネートコンプレックス中の鉱油を排除することによって、例えば、-40℃の低温でも固化することがなく、低温から高温まで広温度範囲で使

用でき、しかも、低温性、耐熱性、防錆性及び耐荷重性に優れた合成油又は鉱油、好ましくは、合成潤滑油を基油にして、低温性に優れた増ちょう剤としてカルシウムスルフォネートコンプレックス化合物を配合し、少なくとも低温特性を向上させたグリース組成物を提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、一般式が下記化学式で表される増ちょう剤5～50重量%と潤滑油50～95重量%とから成るグリース組成物。



但し、R：炭素数6～28の炭化水素基、n：6～50の整数。

【0011】前記潤滑油は、合成油又は鉱油であり、特に、合成油が好ましいものである。

【0012】前記潤滑油は、少なくとも低温、例えば、-40℃において固化しない低温性潤滑油である。

【0013】前記潤滑油は、ポリ $\alpha$ オレフィンから成る合成潤滑油、ジエステルから成る合成潤滑油、或いはポリオールエステルから成る合成潤滑油である。

【0014】前記増ちょう剤は、カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物である。また、前記カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物は、中性であるアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムを処理して高い全塩基価を付与したものを加工して成るものである。更に、前記カルシウムスルフォネートコンプレックス化合物は、溶媒中で合成したアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムに対して炭酸ガスを導入することによって生成されたものを加工したものである。

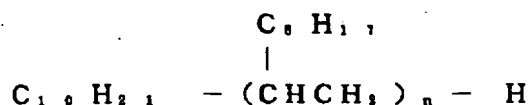
【0015】このグリース組成物は、上記のように構成されているので、防錆性、耐荷重性、耐熱性、低温性に優れたものである。即ち、このグリース組成物は、耐熱性、耐荷重性、防錆性に優れたカルシウムスルフォネートコンプレックス化合物を増ちょう剤とし、その増ちょう剤中の鉱油を排除して低温性を向上させ、それに合成潤滑油を基油としたものであり、従来の問題点を解決した組成物である。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】この発明によるグリース組成物は、基油として用いる潤滑油は、従来から潤滑油又はグリースの基油として用いられているものであり、特に、合成潤滑油のポリ $\alpha$ オレフィン、ジエステル、ポリオールエステルを使用できるものである。ただし、ジエステル、ポリオールエステルは、合成ゴム及び合成樹脂に影響する場合があります、使用個所が制限されることがあるので、そのような部分への使用は避けることが好ましい。合成炭化水素油としては、ポリ $\alpha$ オレフィンが代表的であり、この発明によるグリース組成物に使用するポリ $\alpha$ オレフィンは、 $\alpha$ オレフィンを低重合し、その末端二重

結合に水素を添加した構造で、以下の式のものが例示できる。

#### 【化1】

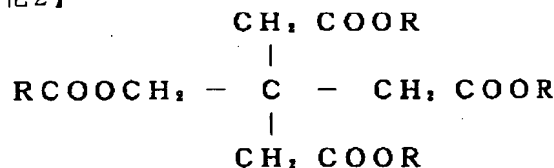


但し、 $n=1\sim6$

【0017】また、この発明によるグリース組成物に使用するジエステルは、二塩基酸1モルとアルコール2モルを反応させて得られる化合物であり、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート（アゼライン酸と2-エチルヘキサノールの反応物）が例示できる。

【0018】本発明に用いるポリオールエステルは分子内に3～4個のエステル結合を有する化合物で3ないし4価のアルコールと脂肪酸の反応によって得られる。構造式としては以下のものが例示できる。

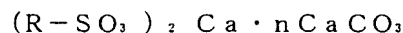
#### 【化2】



但し、R：炭素数3～25の飽和炭化水素

【0019】また、このグリース組成物に使用する合成潤滑油の動粘度範囲は、40℃で6mm<sup>2</sup>/s～2000mm<sup>2</sup>/sであるが、特に、40℃で10mm<sup>2</sup>/s～3000mm<sup>2</sup>/sであり、しかも流動点が-42.5℃以下ものが好ましい。

【0020】このグリース組成物において、増ちょう剤原料として用いるカルシウムスルフォネートは、中性であるアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムを処理して400mg KOH/g という高い全塩基価（測定方法：JIS K2501）を付与したものであり、高塩基性カルシウムスルフォネートとも呼ばれる。これは溶媒中で合成したアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムに対して炭酸ガスを導入することによって生成され、次の一般式で表される。



但し、R：炭素数6～28の炭化水素基、n：6～50の整数。

【0021】R基は直鎖状の飽和炭化水素、分岐を有する飽和炭化水素、直鎖状のアルキルベンゼン、分岐を有するアルキルベンゼンのうち、炭素数6～28のものである。この発明によるグリース組成物において、R基は直鎖状のアルキルベンゼンが好ましい。炭酸カルシウムはアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム分子が形成

する集合体（ミセル）中に存在すると推定されている。溶媒に分散した状態の高塩基性カルシウムスルフォネートは、その含有率として、通常15～60重量%のものが市販されており、粘ちような物質であるが、グリースのような半固体状ではない。高塩基性カルシウムスルフォネートを原料にして半固体状のグリースを得るには、下記のような加工工程が必要である。

【0022】次に、高塩基性カルシウムスルフォネートを半固体状にする加工工程について説明する。最初に、基油と基油に分散させた高塩基性カルシウムスルフォネートを混合し、その混合物の加熱攪拌を行い、60℃で水を加える。次いで、混合物が85℃になると、混合物に炭素数1～4の脂肪族アルコールと炭素数2～4の脂肪酸を加え、加熱攪拌しながら、水と脂肪族アルコール、及び脂肪酸を蒸発させる。この工程で高塩基性カルシウムスルフォネート中の炭酸カルシウムの結晶形態に変化が生じ、全体が粘ちような半固体状に変化していく。この工程には約1時間を要する。

【0023】次いで、半固体状の混合物に、水と水酸化カルシウムを加えて加熱を継続し、揮発性成分を完全に除去する。この後、炭酸カルシウムの結晶形態の変化に伴って生成する水酸化カルシウム又は酸化カルシウムと、後から加えた水酸化カルシウムを金属石けんにすることを主目的に、高級脂肪酸を加えて反応させる。この反応は、赤外吸収スペクトルによって脂肪酸の吸収が減少し、金属石けんの吸収が増大することによって確認できる。この工程にも約1時間を要する。この後も半固体状の混合物の加熱を継続し、165℃まで昇温させる。混合物が165℃まで達した後に、室温まで冷却し、ホモジナイザー、3本ロール等のグリースの一般的な分散処理装置によって処理することによりグリース組成物を得る。

【0024】以下、この発明によるグリース組成物についての具体的な実施例と、該実施例のグリース組成物と比較するための具体的な比較例を説明する。各実施例、各比較例で用いた基油成分は、下記の通りである。

ポリ $\alpha$ オレフィン：40℃における動粘度26mm<sup>2</sup>/s、及び流動点-60℃

鉱油：パラフィン系鉱油、40℃における動粘度68mm<sup>2</sup>/s、及び流動点-15℃

ジエステル：ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、40℃における動粘度12mm<sup>2</sup>/s、及び流動点-65℃

ポリオールエステル：ペンタエリスリトールテトラエステル、40℃における動粘度31mm<sup>2</sup>/s、及び流動点-50℃

メチルフェニルシリコン：40℃における動粘度62mm<sup>2</sup>/s、及び流動点-65℃

【0025】また、実施例及び比較例における評価試験方法は、以下のとおりである。

(1) ちょう度試験方法

JIS K2220 5.3による

(2) 滴点試験方法

JIS K2220 5.4による。耐熱性の目安となる試験で滴点が高い方が耐熱温度が高い。

(3) 低温トルク試験方法

JIS K2220 5.14による。試料を封入した軸受の低温でのトルクを測定する試験であり、数値が低い方が低温で使用し易いことを示している。起動トルクは60N・cm以下であり、回転トルクが30N・cm以下の方が好ましい。

(4) 鋼板静置試験

50mm×30mm×2mmの鋼板上に3mmの厚さで試料を塗布し、120℃の恒温槽内に300時間静置しておく。試験後、取り出した鋼板上の試料について、JISK2220、参考1の1/4ちょう度試験方法によって混和ちょう度を測定する。初期ちょう度との差を計算して%で表現する。変化率として±20%以内であることが望ましい。

(5) 塩水噴霧試験方法

1mm×60mm×80mmの大きさの冷間圧延鋼板（JIS G3141 1種）を#240のサンドペーパーで研磨し、洗浄後、試料を表面に均一に0.30g塗布する。鋼板を樹脂製容器内に30度の角度をつけて静置する。容器内部を35℃に保ち、5wt%塩水を100cm<sup>2</sup>の平面あたり毎時3mlの量が噴霧されるように調節して72時間試験を行う。試験終了後、鋼板を取り出して石油系溶剤で洗浄し、錆の発生を観察する。この試験では錆発生がないものが好ましい。

(6) 高速4球試験（ASTM D2596 準拠）

試験容器に試料を詰め、直径10mmの3個の試験鋼球を固定する。荷重をかけ、回転軸に取り付けた1個の固定球を毎分1770回転で回転させる。10秒間の試験を融着が生じるまで荷重を変えて行う。この試験では融着荷重として、980N以上であれば、実用上は十分である。

【0026】—実施例1—

ポリ $\alpha$ オレフィンを50重量%含有する高塩基性カルシウムスルフォネート（アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム）450重量部、ポリ $\alpha$ オレフィン350重量部を反応釜に仕込む。反応釜内の原料即ち内容物の昇温を開始し、60℃で水10重量部を加える。85℃で酢酸3重量部とメチルセロソルブ12重量部を加える。内容物の温度を91℃で1時間保つ。水酸化カルシウム5重量部と水10重量部を加える。内容物を加熱して水を蒸発させた後に、反応釜内の内容物を昇温させる。130℃でステアリン酸26重量部を加える。反応釜内の内容物の加熱を継続し、165℃まで昇温させる。酸化防止剤として、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール2重量部を内容物に添加し混合する。次いで、内容物を室温まで放冷し、3本ロールミルで処理し

て実施例1のグリースが得られた。

【0027】－実施例2－

実施例1で用いた原料のポリ $\alpha$ オレフィンを、ジエステルに変更して、実施例1と同じ方法で製造することにより、実施例2のグリースが得られた。

【0028】－実施例3

実施例1で用いた原料のポリ $\alpha$ オレフィンを、ポリオールエステルに変更して実施例1と同じ方法で製造することにより、実施例3のグリースが得られた。

【0029】－比較例1

比較例1は、鉱物油を基油にした市販のカルシウムスルフォネートコンプレックスグリースを増ちょう剤としたものであり、該増ちょう剤には、鉱油が含まれているものである。

\* 【0030】－比較例2－

比較例2は、ポリ $\alpha$ オレフィンを基油にして防錆剤を配合した市販のリチウム石けんグリースである。

【0031】－比較例3－

比較例3は、シリコン油を基油にした市販のリチウム石けんグリースである。

【0032】－比較例4－

比較例4は、ジエステル油を基油にして防錆剤を配合した市販のリチウム石けんグリースである。

10 【0033】－比較例5

比較例5は、ポリオールエステル油を基油にして防錆剤を配合した市販のリチウム石けんグリースである。

【0034】

\* 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成(単位:重量%)			
ポリ $\alpha$ オレフィン	69.1		
ジエステル		69.1	
ポリオールエステル			69.1
増ちょう剤	30.7	30.7	30.7
フェノール系酸化防止剤	0.2	0.2	0.2
混和ちょう度(25℃)	317	336	310
滴点                   ℃	>280	>280	>280
低温トルク試験(−40℃)			
起動トルク   N・cm	48	35	55
回転トルク   N・cm	15	12	26
銅板静置試験 (120℃×300時間)			
混和ちょう度変化率%	+15.6	+10.2	+7.8
塩水噴霧試験 (35℃×72hr)	錆なし	錆なし	錆なし
高速4球試験 (1770rpm×10秒)			
融着荷重N	>4900	>4900	>4900

【0035】

【表2】

	比較例 1 鉱油系 カルシウム スルフォネ ートコンプ レックス グリース	比較例 2 ポリ $\alpha$ オレ フィン系 グリース 防錆剤入り	比較例 3 シリコーン 系グリース
組成：(○印は含有。 －印は含有せず。)			
ポリ $\alpha$ オレフィン	－	○	－
鉱油	○	－	－
メチルフェニルシリコーン	－	－	○
カルシウムスルフォネート	○	－	－
コンプレックス			
リチウム石けん	－	○	○
酸化防止剤	○	○	－
防錆剤	－	○	－
極圧剤、固体潤滑剤	－	－	－
混和ちょう度(25℃)	325	306	341
滴点(℃)	>280	187	204
低温トルク試験(−40℃)			
起動トルク N・cm	190以上	41	27
回転トルク N・cm	測定中止	20	12
鋼板静置試験 (120℃×300時間)			
混和ちょう度変化率%	−36.7	+49.8	+25.7
塩水噴霧試験 (35℃×72hr)	錆なし	錆なし	全面発錆
高速4球試験 (1770rpm×10秒)			
融着荷重 N	>4900	980	784

【0036】

【表3】

	比較例 4 ジエステル 系グリース	比較例 5 ポリオール エステル系 グリース
組成：（○印は含有。 －印は含有せず。） ジエステル ポリオールエステル リチウム石けん 酸化防止剤 防錆剤 極圧剤、固体潤滑剤	○ － ○ ○ ○ ○ －	－ ○ － ○ ○ ○ －
混和ちょう度（25℃）	286	269
滴点（℃）	197	202
低温トルク試験（－40℃） 起動トルク N・cm 回転トルク N・cm	27 12	63 24
鋼板静置試験 （120℃×300時間） 混和ちょう度 変化率%	－29.2	＋11.3
塩水噴霧試験 （35℃×72hr）	錆なし	錆なし
高速4球試験 （1770rpm×10秒） 融着荷重N	1235	1235

## 【0037】

【発明の効果】この発明によるグリース組成物は、上記のように構成されており、滴点が高いという耐熱性を有し、低温、例えば、－40℃の雰囲気中で使用が可能であり、低温性を向上させたものであり、長時間にわたつ

\* て高温に晒された場合でも、混和ちょう度の変化が小さいという安定性を有し、防錆剤を添加しなくても、防錆力に優れ、高荷重での耐焼き付き性に優れるという性能を有している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード（参考）

C 1 0 M 115/10  
// C 1 0 N 30:06  
30:08  
30:12  
40:02  
50:10

C 1 0 M 115/10  
C 1 0 N 30:06  
30:08  
30:12  
40:02  
50:10

F ターム(参考) 4H104 BA07A BB33A BB34A BG06B  
CA01A DA02A DB07B EB02  
FA02 LA03 LA04 LA06 PA01  
QA18